

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-160400

(43)Date of publication of application : 10.12.1981

(51)Int.Cl.

C30B 29/38
C30B 19/00
// H01L 21/208

(21)Application number : 55-060161

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 06.05.1980

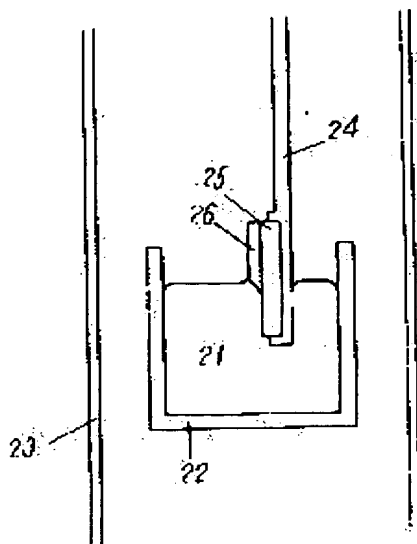
(72)Inventor : OKI YOSHIMASA

(54) GROWING METHOD FOR GALLIUM NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an epitaxially grown uniform layer on the whole surface of a substrate pulled up from a mixed melt of bismuth and gallium by reacting gallium with ammonia on the free interface of the melt.

CONSTITUTION: The interior of a reaction tube 23 is filled with an atmosphere of an inert gas such as N₂, and a quartz crucible 22 holding a mixed melt 21 of bismuth and gallium is set in the tube 23. A substrate 25 is then immersed in the melt 21, and after heating the whole tube 23 to a high temp., ammonia is added to the atmospheric gas. This state is kept for about 10min, and the substrate is pulled up at about 0.5mm/min rate to obtain a gallium nitride crystal having about 10μm thickness on the substrate surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—160400

⑤ Int. Cl.³
C 30 B 29/38
19/00
// H 01 L 21/208

識別記号

庁内整理番号
6703—4 G
6703—4 G
7739—5 F

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 窒化ガリウムの成長方法

川崎市多摩区生田4896番地松下
技研株式会社内

⑮ 特 願 昭55—60161

⑯ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑰ 出 願 昭55(1980)5月6日

門真市大字門真1006番地

⑱ 発 明 者 大木芳正

⑲ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ガリウムの成長方法

2. 特許請求の範囲

ビスマスとガリウムの混合液に高温でアンモニアを反応させ、基板上に窒化ガリウムをエピタキシャル成長させる方法において、基板を前記混合液自由表面近傍に浸漬し、徐々に引上げながら窒化ガリウムエピタキシャル層を基板表面に成長させることを特徴とする窒化ガリウムの成長方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、青色発光素子用材料として有望視されている窒化ガリウム (GaN) 結晶の成長方法に関するものである。

GaN は、それ自体の^大単結晶インゴットは得られていない。そのため、実用的には、サファイアやスピネルを基板とし、その上にエピタキシャル法によって作成した結晶を用いることが行なわれている。このとき、エピタキシャル成長の方法としては、多くはGa/HCl/NH₃を用いた気相

成長法が用いられており、一応の水準に達しているといえる。しかしこのような気相成長法においては、HClのような腐蝕性の強いガスを用いるため、設備が大がかりとなりかつその保守に多くの手間がかかる。また多量の反応副生成物が生じ、反応系を汚すことになり、この処理も面倒な作業である。

他方、ビスマス—ガリウム溶媒を用いNH₃ガス流中で、温度勾配を利用した液相からのエピタキシャル成長の方法も報告されている。この方法は、第1図に示すように、ビスマス—ガリウム溶媒1を入れたるつぼ2の中にサファイアなどの基板3を置く。このつぼ2に1000℃以上で同図右に示すように温度勾配を与える。この状態で、NH₃を供給すると、溶媒1の表面でNH₃が反応し、N原子が溶媒中を温度勾配によって拡散し、基板3の表面にGaN結晶4がエピタキシャル成長する。この方法では、結晶成長速度が最大でも数μm/hrと極めて小さく、実用的な素子作成のための結晶法とはなり得ない。

本発明は、装置的に気相成長より扱いやすい液相成長法において、上記欠点を改善したエビタキシャル成長法を与えるものである。

本発明は、溶液自由表面近傍での反応を積極的に利用するものであり、かつ大きい面積のエビタキシャル成長をも可能とするものである。すなわち、Bi と Ga の混合液を用い、これに基板を浸し、約 1100℃ の温度に加熱し、雰囲気中に NH_3 を流しながら基板を徐々に引き上げる。このようにすることにより、溶液自由界面で Ga と NH_3 が反応して GaN が基板表面にエビタキシャル成長する。基板を徐々に引き上げることに伴い、基板表面全体にわたって均一なエビタキシャル成長層を得ることができる。

この方法によれば、GaN 結晶は常に一定の条件のもとで成長させることができる。気相成長の場合では、 GaCl_3 と NH_3 の混合のされ方、反応ガスの流れ方などで一枚のウェハ内でも結晶特性のばらつきが大きいのに対し、この方法によれば、均一な成長が可能となる。また装置を大型化すれば

面と Bi-Ga 液表面の角度は実施例 1 の 90° 場合より大きくとつた方が、厚い GaN 結晶が得られ有利であり、特に 135° の場合が最も良い結果が得られた。

<実施例 3>

第 1 図において、Bi-Ga 液 3 を入れたるつぼ 2 をカーボン製とし、外部から高周波加熱を行って GaN のエビタキシャル成長を行うことができた。このとき、成長後の熱履歴を改善することができ、結晶性のよいものが得られた。

以上のように本発明は、これまで十分な成功をおさめていなかった GaN の液相成長を可能とする新規な方法を提供するもので、ビスマス-ガリウム溶媒の表面での NH_3 との反応で GaN を基板表面で成長させ、かつ基板の移動をさせることにより、一定の条件で GaN 成長を行なえらるとともに、全面に均一なエビタキシャル成長が可能であり、また装置としては、気相成長より簡易で、しかも反応性の強い HCl などのガスを使用しないですむなどの利点がある。

ば連続成長をさせることも可能である。

以下本発明の一実施例について説明する。

<実施例 1>

第 2 図は本発明の一実施例を示す。タテ型抵抗加熱炉（図は省略してある。）中に設置された反応管 23 の内部に Bi-Ga 液 21 を入れた石英るつぼ 22 をおいた。雰囲気ガスとして精製 N_2 ガスを用いた石英製の基板ホルダ 24 によって基板 25 を支えてある。まず基板 25 を溶液 21 中に浸し、炉によって全体を 1100℃ に加熱した状態で雰囲気ガス中に 10 分相当の NH_3 を加えた。この状態で約 10 分保持した後、基板ホルダ 4 を毎分 0.5 mm の速さで引き上げたところ、基板表面に厚さ 10 μm 程度の GaN 結晶 26 が均一にエビタキシャル成長した。

<実施例 2>

実施例 1 の方法において、第 3 図のように基板 25 の表面と Bi-Ga 液 21 の表面の角度を 135° としたところ、エビタキシャル成長 GaN 層 26 の厚さは、20 μm 近いものが得られた。基板表

4. 図面の簡単な説明

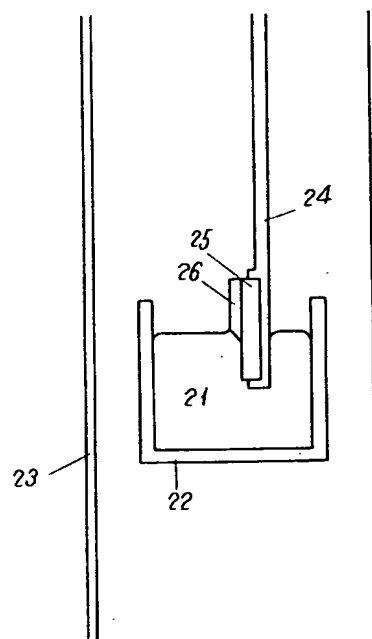
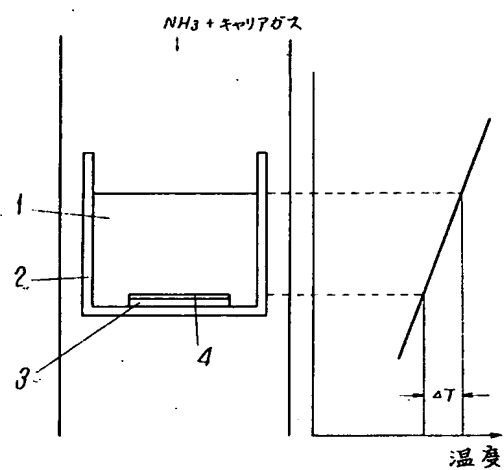
第 1 図は温度勾配による GaN 液相成長方法を示す模式図、第 2 図および第 3 図は本発明の窒化ガリウム成長方法を示す模式図である。

1. 21 ビスマス-ガリウム溶媒、24 ウェハホルダー、3. 25 基板、4. 26 エビタキシャル成長結晶。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 はか 1 名

第 2 図

第 1 図



第 3 図

